

PP의 투명화 기술과 그 전망

出光 석유화학(주) 제품부부장
제 1연구실실장 藤井 淳司

1. 머리말

포장산업중 숨겨진 거대 산업이라고도 말할 수 있는 플라스틱은 본래의 포장 재료에 비해 녹슬지 않는다, 갈라지지 않는다 대량 생산이 가능하다 등의 이점으로 인해 유리, 종이, 나무 등의 천연 소재를 점점 대체하여 현재는 전체 포장 자재의 15.2%를 차지하고 있다. 이미 플라스틱은 포장 자재로서 확고한 지위를 구축하였다고도 말할 수 있다. 이같이 소재의 변천은 어디까지나 사회 수요, 환경 변화의 적해성으로 인해 필연적으로 선별되어 대체되어 간다. 현재 플라스틱은 물론 포장 산업계의 입장에서 볼 때 과제는 환경·폐기물 문제와 경제성의해결이 향후 포장 자재의 흐름을 결정 지위 간다고 생각할 수 있다.

그런 가운데 플라스틱 특히 투명 포장 분야에서는 각종 투명 소재 중에서 PP가 새로운 각광을 받고 있다. 그래서 투명 시트의 제조 기술인 폐사의 초고투명 PP 시트 '슈퍼 퓨어레이'의 시장 전개에 대하여 설명하기로 한다.

2. 왜 투명 PP인가?

범용 수지의 대표결정인 PP는 포장재로서 경제성, 성능, 환경 적성(適性)에서 보아 균형이 잘 잡힌 최적(最適)의 소재임은 두말할 나위도 없다. 그런 중에 일본에서 투명 PP 시트로서 최초의 제품은 약 15년 전으로 거슬러 올라가는데, 지금까지 수요의 큰 신장은 없고 PP 시트의 투명성을 약간 개량한 것을 포함하더라도 1992년의 수요는 20,000톤/

년으로 추정되어 투명 시트 전체 240,000톤/년의 8%에 지나지 않고, 주요 용도는 식품용 열성형 용기에 머물러 있다.

그 이유로서는 품질적, 가격적인 문제, 또 투명 PP를 자유자재로 사용하고자 하는 동기가 희박하였다는 점을 들 수 있다. 지금에 와서 새롭게 주목을 받게 된 것은, 클리어(Clear) 분야에서 PVC 대체의 기운이 활발한 점과 본 분야에서 투명 PP가 품질적, 가격적으로 대체할 수 있는 레벨에 이르렀기 때문이다. 그와 동시에 투명 PP를 자유 자재로 쓰는 2차 3차 가공 기술의 지원도 간과할 수 없다.

3. PP 시트 투명성의 조건

PP 시트로서의 투명성은, 시트 표면에 기인하는 것과 시트 내부에 기인하는 것으로 나눌 수 있고, 양자(兩者)의 조건이 갖추어져야 비로소 투명한 시트를 얻을 수 있다. 표면에 기인하는 요소로서는 시트 표면의凹凸로 인한 난반사를 들 수 있다. 일반적인 칠롤법(Chill roll method)에서는 시트에 대해 롤의 경면 전사(鏡面 轉寫)가 충분하지 못할 경우에 시트의 투명성이 현저하게 손상된다. 또한 시트 표면에서 구(球) 결정체 성장으로 인한凹凸 등도 난반사의 요인으로서 무시할 수 없다. 우선 시트의 양면에凹凸이 없이 경면이어야 할 것이 하나의 조건이다.

한편 내부에 기인하는 요소로서는 빛의 내부 흡수나 산란(散亂)으로 인한 것이 대부분이고 결정(結晶)의 크기, 수 혹은 결정과 결정, 결정과

비결정 간의 굴절률 차이 등의 요인을 생각할 수 있다. PP 시트뿐만 아니라 결정성 수지 시트의 투명성에 관한 조건을 정리하면 표 1과 같다.

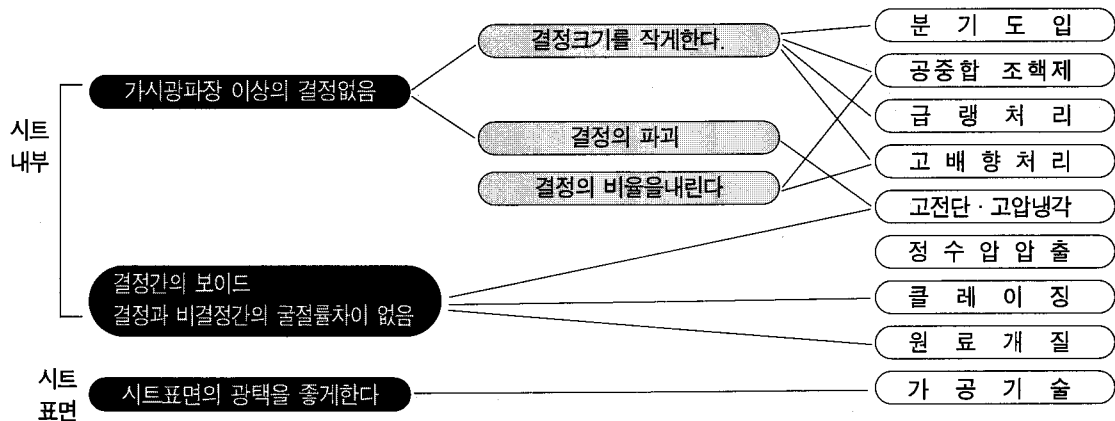
4. PP 시트의 투명화 수단

PP 시트의 투명화에는 다양한 어프로치(Approach)가 있고 게다가 단독 방법으로는 불충분한 것이 많으므로 이들을 복수 조합시킬 필요가 있다. 투명화 방법은 기술적으로 보면 원료의 개질(改質)과 가공 기술에 의한 것으로 나눌 수 있다. 또 다른 견해로는 앞에서 말한 투명 조건인 시트 내부의 투명화와 시트 표면의 고(高)광택화의 대응으로 나누어서도 생각할 수 있다. 표 2에 이들의 관계를 나타낸다.

〈표1〉 PP시트의 투명조건

빛 흡수없음	가시광 파장 이상의 결정없음
빛·산란 이물질 없음	결정간의 보이드
굴절률의 요동없음	결정과 비결정 간의 굴절률 차이없음
표면에 대한 빛의 난반사 없음	시트 표면의 광택을 좋게한다.

〈표2〉



(1) 원료 개질

우선 원료면에서 본 pp의 투명화로서 pp 수지의 공중합화가 있다. 이것은 프로필렌 연쇄(連鎖) 중에 에틸렌을 임의로 분포시킴으로써 에틸렌이 프로필렌의 결정화를 방해하는 결과로 투명성이 좋아진다.

그러나 랜덤 공중합 수지에서 얻을 수 있는 PP 시트는 일반적으로 강성이 낮은 결점이 있기 때문에 뒤에 설명하는 조해제(해제) 등을 첨가함으로써 강성을 올리거나 에틸렌 함유량을 낮게 하여 강성의 저하를 억제시킬 필요가 있다. 최근 화제가 되고 있는 메타로센 촉매에 의한 신디오택틱(Syndiotatic) PP는 결정화도(PP 중의 결정 비율)가 낮아 구결정 크기가 종전 PP의 1/10~1/50으로 투명성이 우수하나 마찬가지로 강성이 낮다.

다음은 첨가제에 의한 투명화인데, 핵제를 사용하여 그 결정 크기를 작게 해서 내부의 투명화를 도모하는 방법이 오래전부터 실시되어 왔다. 이것에 의하면, 구 결정의 미세화로 인한 표면 광택의 향상과 구 결정 수의 현저한 증가로 인해 투명성이 좋아짐과 동시에 시트의 강성도 향상된다. 이들 PP 시트용 투명화 핵제로서 오래전에는 알루미늄 히드록시 p-tert-부틸벤조에이트(안식향산 알루미늄)가 사용되고, 요즘에는 디벤지리덴솔비틀계의 화합물이나 유기 인산 금속염 등이 일반적으로 사용되고 있다. 최근에도 우수한 것이 점점 개발되어 가고 있으나, 투명화 효과, 강성 향상 효과, 냄새 등에서 아직도 개량의 여지는 남아 있다. 이들 핵제를 첨가하고 다시 시트 표면(양면)을 고풍택화함으로써 투명성이 양호한 PP 시트를 얻을 수 있으나 유리와 같은 투명성에 이를 수는 없다.

다른 방법으로서 석유 수지, 텔펜 수지 등을 첨가하여 압출할 때 급랭하는 방법에 의해서도 시트 내부의

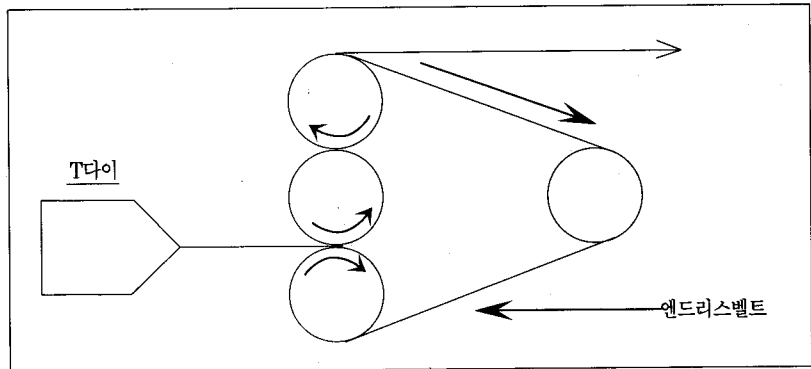
투명성이 현저하게 향상된다는 사실은 잘 알려져 있다. 이것은 PP의 결정화가 방해되기 때문이지만, 동시에 강성도 향상된다. 이들 첨가 수지는 낮은 분자량, 낮은 연화점을 가져 PP에 대한 상용성이 높은 점에서, 원래는 PP의 열변형성(저온성형, 양호한 연신성)을 개량하는데 사용되었다. 반면에 석유 수지 첨가량이 많으면 위험해지거나 저(低)분자 성분이 용출되거나 하는 폐해도 나오므로 사용할 때는 주의하여야 한다.

(2) 가공 기술

다음으로 가공 기술을 이용하여 투명화하는 방법으로서, 우선 롤 압연 기술을 들 수 있다. 롤 압연은 금속에 대한 가공 기술을 응용한 것인데, 플라스틱 시트의 투명화, 고강성화에도 유효한 기술이다. PP 시트의 경우에는 시트를 연화 온도 이상, 용점 이하로 가열한 다음, 고도로 경면화된 한쌍의 롤 사이를 cm당 수 톤을 가압함으로써 내부의 결정이 찌부러지고 또한 표면이 경면 전사됨으로써 투명성이 매우 높은 시트를 얻을 수 있다. 그러나 이를 위해서는 압연 배율을 어느 정도 높게 하여야 하기 때문에 MD 방향(시트의 유동 방향)만으로 강도에 배향하여 가로 세로의 물성 균형이 잡히지 않은 시트가 된다. 나아가서는 배향 방향으로 수지가 섬유화하여 찢어지기 쉽다. 포켓 웨이브(시트 중앙부의 느즈러짐) 장치가 대형화하는 등의 결점외에도 열성형성이 좋지 않아 일반적으로 열성형 용도로는 부적합하다.

가공 기술에 의한 기타 투명화 방

<그림1>



<표3> 투명 PP시트의 제조기술비교

원료	성막법	후처리법	시트수명성	시트광택	시트강성	생산성	비용
수지개질	중전법	-	△	△ 한쪽면만	◎	△	○
수지개질	특수터치롤	-	○	○	◎	×	○
수지개질	엔드리스벨트법(S벨트)	-	○	◎	◎	◎	○
-	급냉	열처리	○	○	◎	△	△
-	급냉	엔드리스벨트법(SI벨트)	◎	◎	◎	×	○
-	급냉	엔드리스벨트법(W벨트법)	◎	◎	◎	◎	○
수지개질	캘린더		○	◎	◎	◎	◎
-	캘린더 급냉	급냉	○	◎	◎	◎	◎

법으로서 급속 냉각으로 결정의 생성을 저해하는 방법이 있다. 물에 의한 급속 냉각은 노결(露結)점에 한계가 있어 냉수를 사용하는 방법이 가장 타당한 방법으로 일부에서 실용화되고 있다. 이 방법에 의하면 두께 500 정도인 시트에서도 투명성이 우수한 시트를 얻을 수 있으나 생산성에 한계가 있다. 그것은 높은 전단 응력으로 인해 일어나는 상어 껍질(Shark skin) 즉 시트 표면이 거칠어지기 때문이다.

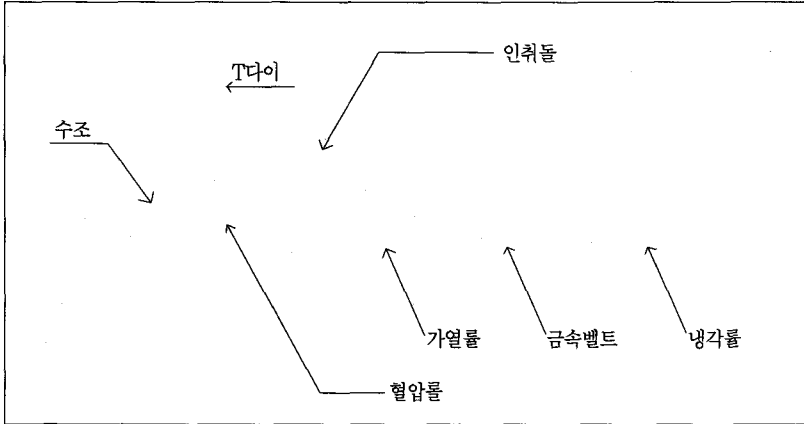
그러나 이 시트는 고광택 가공을 함으로써 투명성이 아주 높은 시트

가 된다.

급속 냉각법에서 특필할만한 것은 냉각후 가열 처리를 함으로써 강성이 증가함은 물론 내부의 투명성이 더욱 향상되는 점으로, 종전의 이론으로는 설명할 수 없었던 새로운 지견(知見)이다.

다음은 시트 양면에 광택을 부여하는 기술인데, 일반적인 프로세스로서는 가열 연화 상태에 있는 시트 표면에 경면을 전사함으로써 달성된다. 통상적인 시트 성형에서는 물에 의해 롤 경면으로 전사되나, 운전의 필요 조건인 소정의 온도, 압력, 시

〈그림2〉 수랭법과 더블벨트의 조합 프로세스



간(구간)을 양면에 걸쳐 유지 보존 하기는 곤란하다. 따라서 이 프로세스에서는 초저속에서는 어찌되었든 간에 실용적인 속도로 실시하는 보통 시트 성형에서는 한쪽면(롤에 길게 터치하는 면)은 경면이 되더라도 양면에 걸쳐 경면은 얻을 수 없어 투명 PP 시트로 보지 않는다.

다단(多段) 롤로 바꾸더라도 PP 수지의 쿠션성에서 볼 때, 박물(薄物)이어서 균일한 터치(균일 경면화)는 매우 곤란하고 특히 300 이하로 얇은 시트의 경면은 얻을 수 없다.

이러한 문제들을 한꺼번에 해결하는 방법으로서 최근에는 벨트 프레스 기술이 주목되고 있다.

본 기술은 금속에 엔드리스 벨트를 사용하여 벨트와 벨트 사이에서 가열, 가압, 냉각 등을 하는 프로세스이다. 본 프로세스의 역사는 오래 되어 처음에는 아크릴판을 성형하는데 사용하거나 열경화성 수지 적층판의 성형, 합판의 연속 프레스, 필름의 어닐링 등에 사용되었다. 본 프로세스는 수지 시트에 광택을 부여하는(Glazing) 성막(成膜) 기술로

서도 오래전부터 실용화되고 있었으나, 일부 수지에 머물러 있었다. 그 전에는 엔드리스 벨트 용접부의 단차(段差)나 강도, 나아가서는 경면 연마에 문제가 있었으나, 현재는 용접 기술, 연마 기술의 발전으로 인해 용접부를 모를 정도로 고도로 경면화한 벨트를 구입할 수 있다. 본 프로세스에 사용되는 가압 방식에는 유압을 이용하는 경우와 복수의 백업 롤을 사용하는 경우가 있고 유압 방식은 속도가 매우 느린 점이 단점이라고 말할 수 있다.

또 현재의 엔드리스 벨트는 그 내구성이 비약적으로 향상되었으나 내접 롤 직경을 벨트 두께의 약 1,000 배로 할 필요가 있어 장치로서 매우 대형 고가격이 되지 않을 수 없었던 점이 실용화가 진행되지 않은 가장 큰 이유이다. 이들 장치는 현재 구입할 수 있다. 한편 W 벨트에 대해 하나의 벨트 혹은 여기에 물을 더하여 광택을 부여하는 기술도 유연(流延)법, 종이 표면의 광택부여법에 의해 이미 다수 실용화되었다. 이것은 한쪽면에 대해서만 경면 전사하는 데 유효하다.

또한 시트 양면에 대해 동시에 경면 전사하기 위해 그림 1과 같은 경면 롤과 하나의 경면 엔드리스 벨트를 함께 하는 기술도 그 기원은 매우 오래되었다.

벨트를 사용하여 시트 표면을 양면에 걸쳐 경면화하는 프로세스는, T다이에서 나온 용융 수지막을 직접 냉각하여 시트로 하는 사용법, 그리고 일단 시트 모양으로 한 것을 재가열, 가압, 냉각하는 사용법 그 어느 방법이나 적용할 수 있어 시트를 고도로 경면화하는 데 아주 유효한 기술이라고 말할 수 있다.

5. 투명 PP 시트의 제조 기술

이상으로 투명화의 조건과 그 방법에 대해 설명한 것처럼 PP 시트를 투명화하는 방법은 다양하게 있으나, 제조 기술은 경제성에 맞는 것이어야 한다. 그 점에서는 아직도 개량의 여지가 남아 있다. 현재 실용화되고 있는 투명 PP 시트 제조 기술의 대표적인 것을 표 3에 비교하여 나타낸다.

가장 일반적인 프로세스는 PP 수지에 조핵제를 첨가하고 보통 롤 3개로 롤 경면을 전사시키면서 용융 수지막을 냉각 고화하는 프로세스이다.

이 방법은 시트가 비교적 두꺼운 것(300 이상)에서는 롤 온도를 제어함으로써 투명한 PP 시트를 얻을 수 있으나 앞에서 말한 것처럼 유리에 버금가는 클리어는 얻을 수 없다. 그러나 이 프로세스에 의한 투명 PP 시트는 VTR용 카세트 테이프, 투명 용기 성형용 원반으로서 시장에 많이 나와 있다.

특수 터치 롤은 표면 광택을 가진

〈표4〉 클리어 패키지 적성비교

	투명성	강성	부드러운 감촉	내열성	슬라이드성	인쇄	접착	쾌선	상자만들기
수퍼 퓨어레이	⊙	○	⊙	⊙	⊙	△	△	⊙	⊙
PVC	⊙	⊙	△	×	⊙	○	⊙	△	△
A - PET	⊙	⊙	×	×	△	△	△	○	○
PP	△	△	⊙	⊙	⊙	△	▲	⊙	⊙

탄성체(실리콘 고무 롤, 테플론 코팅 롤 등)를 사용하고 접촉 면적이 확대됨에 따라 표면 광택화를 도모하는 것이나, 사용하기 시작해서 일정 기간의 표면 광택은 개선되나 장기간이 경과한 후에는 탄성체의 표면 광택이 열화되기 때문에 그 효과가 저하한다. 따라서 내구성과 생산 속도 면에서 문제가 있을 것으로 생각되지만, 본법에 의한 투명 PP 시트도 일부에서 출시되고 있다.

본법에서도 원료에 핵제를 첨가하지 않으면 시트로서 투명성은 얻기 어렵다.

한편 엔드리스 벨트를 사용하는 프로세스로서는, 그림2와 같이 급랭과 더블 벨트를 조합하는 것이 있다. 이 프로세스는 특수 원료 및 핵제를 사용하는 일 없이 유리에 가까운 투명성을 가진 PP 시트를 얻을 수 있는 큰 특징을 갖고 있으나, 장치의 대형화는 다른 벨트를 사용한 프로세스와 병행하는 것을 꺼리지 않고 가압 기구(機構)로 유압을 사용하기 때문에 생산성이 약간 낮은 점에 문제를 남기나 일부에서 실용화되고 있다.

최근 투명 PP 시트 제조 프로세스로서 채택이 증가하고 있는 것은, PP 수지에 핵제를 첨가한 것과 싱

글 벨트를 조합하여 다이스에서 나온 멜트 웨브(Melt web)를 직접 벨트 롤 사이로 도입하는 프로세스이다. 본 프로세스에는 광택부여 구간을 길게 하기 위한 두 가지 방법이 있다. 즉 롤 외주 일정 구간에 물을 압착하는 방식과 벨트 소유 롤을 탄성체로 하는 방식이다. 하지만 그 어느 방법도 앞에서 말한 이유로 인해 장치 규모가 커지는 점과 엔드리스 벨트의 내구성에 약간 개량의 여지를 남긴다. 본법을 이용하여 얻은 시트는 종전의 수랭+시트의 투명성에는 미치지 못하나, 양호한 투명성과 광택을 갖고 있어 출시가 잇따르고 있다.

한편 현재 미국과 유럽에서는 활발히 실시되고 있는 투명 PP에 대한 어프로치로서 캘린더 성막 기술이 있고 일부에서 실용화가 전개되고 있다. 캘린더 기술은 지금까지 PVC 시트와 필름에서 가장 일반적인 성막 방법이었으나, 캘린더 기술을 약간 개량하고 캘린더 성형에 맞는 수지를 개량하는 등 해서 품질이 매우 양호한 투명 PP 시트를 제조할 수 있다.

캘린더 프로세스는 대량 생산, 저비용 프로세스로, 이 방면의 진전은 앞으로 주목할만한 대상이기도 하다.

6. '수퍼 퓨어레이'의 시장 전개 상황

'수퍼 퓨어레이'는 조핵제, 특수 원료에 의존하지 않는 독자적인 가공 기술로 PP의 투명성과 강성을 최대한 끌어내고 게다가 PP 본래의 우수한 특징을 가진 시트로, 클리어 패키지, 클리어 카톤 분야를 타겟으로 작년 6월에 출시하여 현재 시장을 전개해 나가는 중이다.

표 4에서는 클리어 패키지 분야에서 다른 소재와의 적성 비교를 나타낸다. '수퍼 퓨어레이'는 시트의 표면처리 기술과 더불어 인쇄 잉크, 인쇄 기술, 접착제 등을 개량함으로써 현재는 2차 가공 공정도 포함하여 거의 만족할 수 있는 것으로 되었다.

판매 분야로서는 화장품 분야를 필두로 방향제, 일요 잡화, 문구, 의류(衣料), 가전(家電) 등에 적극적으로 판매 전개하는 중에 있어 채택이 잇따르고 있다. 아울러 식품, 선물, 사진 액자 등의 유리, 브리스터 팩 등에도 전개를 확대하는 중이다.

7. 맺음말

서두에서 말한 것처럼 포장 산업

의 사명이 새삼스레 문의되고 있다. 포장의 기본적인 사명은 내용물의 보전, 물류의 효율화, 정보 전달이고, 이들의 근저에 있는 것은 환경 부하의 감소이다. 따라서 포장 재료에 대한 평가도 이 관점에서 전체 라이프(Life)에 걸쳐 플러스·마이

너스 양면에서 총체적으로 이루어져야 할 것이다. 만일 그렇지 않으면 포장 산업의 비난을 면하지 못하게 된다. 투명 PP 시트는 본 분야에 참여한 지 얼마되지 않아 그 취급 소프트가 확립되어 있다고는 말할 수 없다. 앞으로는 2차 가공 기계도 포

합하는 개선을 계속하여 사용자가 보다 만족하고 사용할 수 있는 제품으로 만들도록 노력해 나갈 것이다.

배출되는 집취 ‘도시가 싫어요’

아파트 쓰레기종량제로 보리고개

식량난으로 도시의 집취가 아사 위기에 놓였다.

도시의 주택형태가 단독주택에서 아파트 위주로 바뀌고 아파트의 쓰레기 배출구가 폐쇄된데 이어 종량제까지 실시돼 음식찌꺼기를 구하기 어려워지면서, 하루에 자기 몸무게의 10%를 먹어 치워야 사는 도시의 집취들이 점차 설 땅을 잃어가고 있는 것이다.

서울 강남지역 아파트 단지에서 쥐잡기 용역을 하고 있는 강남구 신사동 동오종합용역의 경우 종량제가 실시된 지난 1월 이후 석달동안 아파트에서 들어온 쥐잡기 신청건수가 18건에 그쳤다. 이 건수는 지난해 같은 기간 동안 이 업체가 접수한 30건에 비해 30%가 줄어든 것이다.

서울 종로구 종로5가 기영약국 도매사업부 일선 방역업체의 신청건수 감소에 따라 지난해 1월부터 3월까지 2천여만원을 기록했던 쥐약과 끈끈이의 매상이 올 종량제 실시 이후 1천4백만원으로 떨어졌다.

국내 최대의 쥐약제조회사인 국보제약의 경우 지난 91년 쥐약 국내 판매량이 5백여톤이었으나, 올해에는 2백톤으로 판매량이 줄어들 것으로 전망됨에 따라 울상을 짓고있다. 쥐약전문업체인 삼엽약품은 이미 지난해 여름 부도로 문을 닫기도 했다.

서울시 종로구청 관계자는 “지난 91년 각층마다 설치됐던 아파트 쓰레기 배출구가 폐쇄돼 줄어들기 시작하고 올해에는 종량제가 실시돼 지난해 이후 봄,가

을 2차례씩 가정에 나눠주던 쥐약을 한차례만 나눠주고 있다”고 말했다.